

SÉRIE A, N° 1761

N° D'ORDRE :

2627

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. BREUIL

Chef d'Escadron d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DES
SELS FERREUX AVEC LES POLYAMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le avril 1938, devant la Commission d'Examen

20 DEC. 1938

M. URBAIN.....	Président
M ^{me} RAMART-LUCAS.	} Examinateurs
M. E. DARMOIS.....	

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1938



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1761

N° D'ORDRE :

2627

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. BREUIL

Chef d'Escadron d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DES
SELS FERREUX AVEC LES POLYAMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le avril 1938, devant la Commission d'Examen

M. URBAIN	Président
M ^{me} RAMART-LUCAS. }	Examinateurs
M. E. DARMOIS }	

PARIS
HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

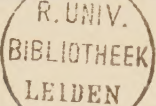
1938

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



H. LEBESQUE.
 A. FERNBACH.
 Émile PICARD.
 Léon BRILLOUIN.
 GUILLET.
 PÉCHARD.
 FREUNDLER.
 AUGER.

BLAISE.
 DANGEARD.
 LESPIEAU.
 MARCHIS.
 VESSIOT.
 PORTIER.
 MOLLIARD.
 LAPIQUE.

G. BERTRAND
 H. ABRAHAM.
 Charles FABRY.
 Léon BERTRAND,
 WINTREBERT.
 DUBOSCQ.
 BOHN.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	FOCH.....		Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....		Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	P. JOB.....		Chimie générale.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....		Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	PRENANT.....		Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale	VILLEY.....		Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	COMBES.....	T	Physiologie végétale.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER.....	T	Mathématiques génér.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	PÉRÈS.....		Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et mécan. céleste.	HACKSPILL.....		Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie	LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY...	T	Pétrographie.	TOUSSAINT.....		Technique Aéronaut.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.....		Physique (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	T	Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH.....	T	Physique.	GAULT.....		Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT.....		Physique.	CROZE.....		Recherches physiques
E. DARMOIS.....		Enseignement de Physique.	DUPONT.....	T	Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	T	Physique générale et radioactivité.	LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	VALIRON.....		Mathématiques génér.
L. DUNOYER.....		Optique appliquée.	BARRABÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND..	T	Botanique.	MILLOT.....		Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER.....		Chimie biologique.	F. PERRIN.....		Théories physiques.
L. JOLEAUD.....		Paléontologie.	VAVON.....		Chimie organique.
ROBERT-LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	G. DARMOIS.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
F. PICARD.....		Zoologie (Évolution des êtres organisés).	CHATTON.....	T	Biologie maritime.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	AUBEL.....		Chimie biologique.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	Jacques BOURCAT..		Géographie physique et Géologie dynamique.
P. PASCAL.....	T	Chimie minérale.	M ^{me} JOLIOT-CURIE..		Physique générale et Radioactivité.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	PLANTEFOL.....		Biologie végétale (P. C. B.).
E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.	CABANNES.....		Enseignement de Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	GRASSÉ.....		Biologie animale (P. C. B.).
			PREVOST.....		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A M. LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN
Membre de l'Institut

A M. LE PROFESSEUR MARQUIS

A M. LE GÉNÉRAL PICQUENDAR

Directeur de l'Artillerie au Ministère de la Défense Nationale et de la Guerre

A M. LE GÉNÉRAL POGNON

Président de la Commission des Études et Expériences Chimiques



INTRODUCTION

DES combinaisons de chlorure ferreux avec l'ammoniac ont été étudiées par différents auteurs : W. BILTZ, par voie sèche, WEITZ et MÜLLER, par voie humide, ont montré l'existence du complexe : $\text{Cl}^2 \text{Fe}, 6 \text{NH}^3$.

D'un autre côté, WEINLAND et ses collaborateurs ont préparé, à partir du composé $\text{Cl}^2 \text{Fe}, 4$ pyridine, toute une série de combinaisons de la pyridine avec les sels ferreux.

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'éthylènediamine donnerait également lieu, avec ces sels ferreux, à la formation de complexes et de voir comment s'effectueraient le remplacement des molécules d'ammoniac ou de pyridine, par cette diamine. Nous avons enfin voulu traiter la même question avec la triméthylènediamine, la tétraméthylènediamine et la pentaméthylènediamine pour essayer de tirer quelques conclusions du comportement analogue ou différent de chacune de ces bases, vis-à-vis des mêmes sels ferreux.

Ce travail, entrepris au début de l'année 1932 a commencé par la préparation des matières premières ; l'éthylènediamine était alors très chère et les autres diamines n'étaient pas dans le commerce. Il fallait donc d'abord préparer les amines pour entreprendre ensuite l'étude de la formation des complexes.

Notre exposé, qui comprend quatre parties, traitera donc dans sa première partie, de la préparation des diamines, à laquelle a été consacrée une part très importante de notre temps.

La seconde partie étudiera les combinaisons des sels ferreux avec les diamines envisagées.

Dans une troisième nous donnerons, ayant préparé ces diamines

avec une grande pureté, les courbes des PH obtenues en neutralisant progressivement les chlorhydrates des bases par une solution de soude titrée. L'examen de ces courbes permet de calculer les constantes de dissociation des diamines étudiées.

Enfin, dans la dernière partie, nous donnerons les résultats obtenus par l'examen des spectres de poudre donnés par nos complexes, avec les rayons X.



CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Les matières premières nécessaires à cette étude étaient de deux sortes : les diamines d'une part et les sels ferreux d'autre part, notamment le chlorure ferreux.

PRÉPARATION DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE

Pour la préparation de cette base, la méthode d'HOFFMANN (1) fait réagir, en autoclave, le bromure ou le chlorure d'éthylène sur l'ammoniaque. Les rendements varient, selon les pressions et les températures employées, de 1,5 % à 50 %.

Le laboratoire disposait d'un petit autoclave, dont l'intérieur, non chemisé en plomb, était très oxydé. Après réfection du joint et nettoyage énergique, un essai de la méthode d'HOFFMANN fut entrepris en se basant sur des conditions d'expérience qui avaient donné, d'après les auteurs, un rendement de 50 % en chlorhydrate d'amine.

378 grammes de bromure d'éthylène ont été placés dans l'autoclave avec 400 cm³ d'ammoniaque à 186 grammes d'ammoniac au litre.

L'autoclave a été chauffé au bain d'huile à 115°, pendant 6 heures. La pression, montée au début à 8 kilogrammes était descendue à 6 kilogrammes au bout d'une heure et demie et à 2 kilogrammes au bout de 4 heures.

A l'ouverture, l'autoclave renfermait une bouillie noirâtre où l'ammoniac fut chassé, en grande partie, par barbotage d'air. Les amines, libérées par addition de soude, furent recueillies par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée.

Le rendement en éthylènediamine fut de 4 %. Ne pouvant cou-

sacrifier trop de temps à la mise au point de cette préparation, la méthode de GABRIEL (2), qui fournit très régulièrement un produit pur, avec un rendement moyen, fut alors essayée et adoptée, avec la modification suivante apportée par PUTOCHIN (3). Au lieu de condenser la phtalimide potassée avec le bromure d'éthylène, PUTOCHIN fait réagir directement la phtalimide sur le bromure d'éthylène, en présence de carbonate de potassium. La préparation de phtalimide potassée, qui exige de grandes quantités d'alcool, est ainsi évitée.

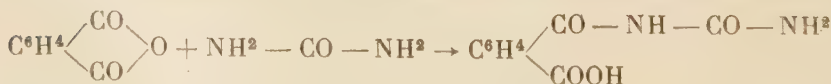
La préparation de l'éthylènediamine a donc comporté les opérations suivantes :

a) Préparation du bromure d'éthylène. — Des vapeurs d'alcool éthylique passent sur un catalyseur chauffé à 400°. Ce catalyseur a été obtenu en incorporant un peu de thorine à une pâte de Kaolin qui a été ensuite séchée et amenée à l'état de granulé. L'alcool, déshydraté sur le catalyseur, donne de l'éthylène qui, après lavage à l'eau, vient barboter dans du brome. En opérant très soigneusement, pour éviter l'entraînement du brome, le rendement a été de 92 % par rapport au brome employé.

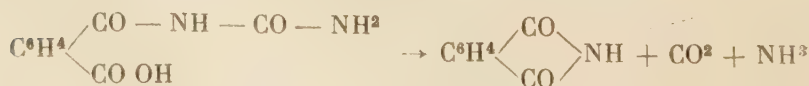
b) Préparation de la phtalimide. — Deux procédés pratiques peuvent être employés. Le premier fournit, très rapidement et très simplement, de petites quantités de phtalimide ; il est basé sur l'action à 150° de l'anhydride phtalique sur l'urée. Le second, qui fait réagir l'ammoniac sur l'anhydride phtalique fondu, est à utiliser quand on veut obtenir de grandes quantités de phtalimide.

Le premier procédé, dû à DUNLAP (4), donne une phtalimide presque pure qu'il suffit de laver avec un peu d'eau bouillante pour enlever l'anhydride phtalique qui pourrait rester. Le rendement est de 90 % par rapport à l'anhydride phtalique employé.

A 120° l'anhydride phtalique réagit sur l'urée suivant l'équation :



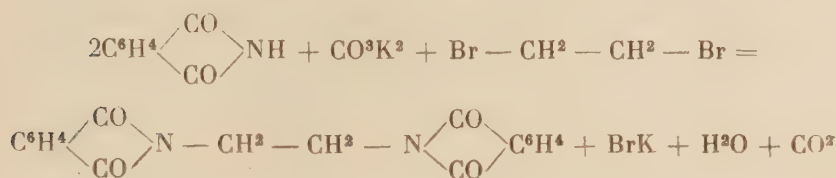
mais à 150° se produit la réaction :



Le second procédé consiste à faire barboter du gaz ammoniac sec dans de l'anhydride phtalique fondu. L'opération est terminée quand le gaz n'est plus absorbé. La phtalimide est alors coulée dans un plat en fer, et, après refroidissement, broyée au mortier.

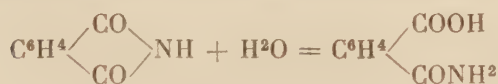
c) **Condensation directe de la phtalimide avec le bromure d'éthylène, en présence du carbonate de potassium.** — On chauffe pendant 4 heures, au bain d'huile, entre 185 et 195°, le mélange de phtalimide, de carbonate de potassium et de bromure d'éthylène.

L'équation de la réaction est la suivante :



On emploie 250 grammes de phtalimide, 130 grammes de CO^3K^2 fraîchement calciné et finement broyé, 490 grammes de bromure d'éthylène.

L'eau produite dans la réaction est gênante, car elle donne lieu à la réaction secondaire :



Ceci implique l'obligation d'employer des produits bien secs et de confectionner un appareil destiné à enlever l'eau dans la réaction (Voir figure 1).

Le robinet permet de renvoyer dans le ballon la couche inférieure formée par du bromure d'éthylène et de conserver la couche supérieure constituée par l'eau. La réaction terminée, après refroidissement et addition de 500 à 700 cm^3 d'eau, la masse est divisée, fragmentée ensuite au mortier pour assurer un meilleur lavage et finalement essorée à la trompe à eau.

Un traitement à chaud, à l'alcool, permet d'enlever le bromure d'éthylphtalimide,

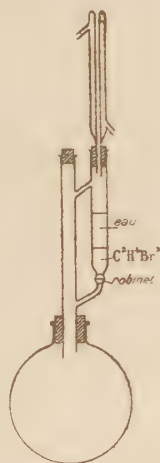


Fig. 1.

qui a pu se produire pendant la condensation et qui est précieux pour différentes synthèses organiques.

Finalement, sans chercher à isoler l'éthylènediphtalimide, la masse brunâtre obtenue est traitée par une solution de potasse (100 grammes de KOH et 300 cm³ d'eau, pour 64 grammes de produit) et abandonnée pendant deux ou trois jours à la température ordinaire, jusqu'à complète dissolution.

Une distillation à sec, suivie d'une reprise par l'eau et une nouvelle distillation à sec donnent une solution contenant la diamine. Cette dernière est neutralisée au moyen d'acide chlorhydrique dilué (35 cm³ d'acide pur dans 100 cm³ d'eau). On évapore au bain marie jusqu'à cristallisation commençante ; une addition d'alcool précipite le chlorhydrate d'éthylènediamine qui est filtré et lavé à l'alcool sur Büchner. Des eaux-mères, par un traitement identique, on retire encore un peu de sel.

Le rendement, en chlorhydrate, varie entre 40 et 50 % par rapport à la phtalimide employée, c'est-à-dire qu'on obtient de 45 à 55 grammes de chlorhydrate d'éthylènediamine, avec les quantités ci-dessus indiquées.

d) Distillation de l'éthylènediamine. — Le chlorhydrate d'éthylènediamine est décomposé par une lessive de soude très concentrée à laquelle on ajoute quelques morceaux de soude en plaques. Dans un ballon en cuivre on distille l'amine qui est séchée sur de la potasse caustique puis distillée à nouveau.

On obtient ainsi le monohydrate d'éthylènediamine dont le point d'ébullition est 118°.

L'obtention d'éthylènediamine anhydre est très laborieuse. De petits morceaux de sodium sont ajoutés avec précaution et à froid. Quand leur addition ne produit plus d'action, on chauffe, doucement d'abord, puis au bain d'huile à reflux. La couche liquide disparaît peu à peu et l'ensemble devient solide. On distille alors.

Le distillat, traité à nouveau par le sodium, donne, par une nouvelle distillation, un produit passant à 116°5.

L'éthylènediamine fume à l'air ; elle est très sensible à l'humidité et à l'action de l'acide carbonique de l'air. Elle a été conservée en ampoule scellée pour éviter toute altération.

PRÉPARATION DE LA TRIMÉTHYLÈNEDIAMINE

La triméthylènediamine a été préparée suivant la méthode décrite pour l'éthylènediamine en remplaçant, dans la condensation, le bromure d'éthylène par le bromure de triméthylène.

Il se forme de la triméthylènediphtalimide, qui est lavée à l'eau, puis à l'alcool et saponifiée par la potasse.

La libération de l'amine et le traitement jusqu'à l'obtention de la base anhydre sont les mêmes que pour l'éthylènediamine.

Le produit bout à 135°. Il est conservé en ampoule scellée.

Préparation du bromure de triméthylène. — Nous avons fait réagir tout d'abord l'acide bromhydrique sec sur le bromure d'allyle.

La difficulté, dans cette préparation, est d'éviter la formation du 1-2 dibromopropane à côté du 1-3 dibromopropane désiré.

ERLENMEYER (5) opérait de la façon suivante : il saturait le bromure d'allyle sec à — 16°, — 19°, avec de l'acide bromhydrique gazeux, sec. Il laissait reposer un jour ou deux à 35°-40°, dans le récipient fermé, capable de tenir la pression du gaz bromhydrique. Au bout de 48 heures, le gaz était absorbé et la pression était inférieure à la pression atmosphérique. Il procédait alors à une nouvelle saturation à — 19°, suivie d'un nouveau repos à 40°.

Il distillait ensuite et obtenait un rendement presque quantitatif.

Dans l'emploi de cette méthode, nous avons constamment échoué, n'ayant pu nous procurer un récipient capable de tenir la pression du gaz bromhydrique. Après bien des déboires dus à la non étanchéité de la fermeture, nous avons été conduits, pour tourner cette difficulté, à employer la méthode de BRUYLANTS (6) qui, lui aussi, avait été rebuté par cette même complication.

BRUYLANTS sature le bromure d'allyle par du gaz bromhydrique débarrassé de brome, mais non absolument desséché. Il l'expose ensuite au soleil pendant une demi-heure. Il fait ainsi quatre saturations suivies de quatre expositions.

Il lave alors à l'eau, décante, sèche sur P_2O_5 et distille le mélange : bromure d'allyle — bromure de triméthylène. Le rendement est de 30 à 40 %. Le bromure d'allyle ainsi distillé et récupéré peut servir à une nouvelle préparation.

Le laboratoire étant exposé au nord, nous n'avons pu réaliser l'exposition aux rayons du soleil. Nous avons utilisé la lumière fournie par une lampe de 300 watts.

L'opération a été très longue, la saturation étant lente. C'est tout de même cette méthode qui nous a procuré notre premier kilogramme de bromure de triméthylène.

Le bromure d'allyle nécessaire à cette préparation a été obtenu en opérant ainsi :

480 grammes de brome, placés dans 510 grammes d'eau et de glace, étaient réduits par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration. Ce mélange étant placé ensuite dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique, on ajoutait 233 grammes d'alcool allylique, puis, dans la solution chaude, on introduisait 300 grammes sulfurique concentré.

Une distillation d'une heure fournissait tout le bromure d'allyle. Ce bromure était lavé avec une solution diluée de carbonate de potassium, puis séché sur chlorure de calcium et distillé.

Le bromure d'allyle bout à 70-72°. Le rendement était de 90 %.

Plus tard, le laboratoire pût se procurer du triméthylèneglycol. A partir de ce produit, la préparation du bromure de triméthylène est très facile. On obtient un bromure très pur, bouillant à 164°, avec un rendement de 94 %.

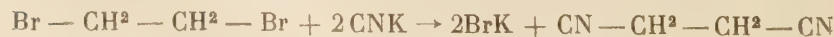
On traite d'abord, par l'anhydride sulfureux, 800 grammes de brome, placés dans un ballon de trois litres avec 870 grammes de glace pilée.

On ajoute ensuite 300 grammes de triméthylèneglycol puis, petit à petit, 800 grammes d'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux pendant une heure et on distille. On lave le distillat à l'eau, deux fois, puis avec 130 grammes d'acide sulfurique concentré et, enfin, avec une solution de 40 grammes de carbonate de sodium dans 400 grammes d'eau.

On sépare, sèche sur chlorure de calcium et distille.

PRÉPARATION DE LA TÉTRAMÉTHYLÈNEDIAMINE

On prépare d'abord le dinitrile d'éthylène par action du cyanure de potassium sur le bromure d'éthylène.



Le dinitrile d'éthylène est ensuite hydrogéné par le sodium et l'alcool suivant l'équation :



a) **Préparation du dinitrile d'éthylène.** — Pour faire réagir le cyanure de potassium sur le bromure d'éthylène nous avons essayé plusieurs méthodes :

Afin d'éviter l'hydrolyse du cyanure alcalin, nous avons d'abord opéré en milieu alcoolique. Le cyanure, broyé très fin, par l'emploi successif d'un moulin et d'un mortier, est placé, avec de l'alcool, dans un ballon chauffé à reflux, au bain-marie. Quand l'alcool bout, le bromure d'éthylène est introduit goutte à goutte. Au bout d'une heure, tout le bromure a été versé ; son arrivée dans le mélange détermine sur les petits grains de CNK la formation d'une pellicule superficielle de BrK, insoluble dans l'alcool, qui met les grains à l'abri de l'action de l'halogénure d'alcoyle. Les rendements, pour cette raison, sont assez faibles et varient de 12 à 15 %.

On peut éviter cet inconvénient en plaçant le bromure d'éthylène, en solution alcoolique, dans le ballon ; quand l'ébullition commence, on introduit, petit à petit, le cyanure de potassium en solution aqueuse aussi concentrée que possible (7).

Le produit de la réaction est évaporé à sec dans le vide et le résidu repris par l'alcool absolu. Après avoir filtré, on lave le résidu solide à l'alcool absolu, pour entraîner le nitrile, tout en dissolvant le moins possible de sels minéraux.

La solution ainsi obtenue est distillée sous pression réduite : l'alcool passe d'abord, puis le nitrile, à 140° sous 17 millimètres de mercure.

Nous avons ainsi obtenu des rendements variant de 35 à 47 %. L'alcool dissout en effet toujours un peu de bromure de potassium et de cyanure de potassium ; la présence de ces sels minéraux favorise, lors de la distillation, la formation de résines qui, même en chauffant au bain d'huile, se produisent presque inévitablement.

En reprenant le résidu solide, obtenu après la première distillation dans le vide, par le chloroforme au lieu de l'alcool absolu, nous avons obtenu un rendement de 72 %.

Hydrogénation. — L'hydrogénation du dinitrile d'éthylène a été effectuée au moyen du sodium et de l'alcool, suivant la méthode de LADENBURG (8). Cet auteur ne donne aucun renseignement sur le détail de l'opération et n'indique pas non plus les rendements obtenus. Il recommande seulement d'opérer la réduction à une température qui ne soit pas trop haute.

Une première préparation nous ayant donné un rendement de 20 %, nous avons étudié, au cours des suivantes, l'influence de la température et de la quantité de sodium employée ; cette dernière a varié de deux à quatre fois la quantité nécessaire d'après l'équation de la réaction.

Nous avons toujours obtenu à peu près le même résultat, le rendement se maintenant entre 15 et 22 % ; la formation d'ammoniac n'a pu être évitée, la diamine se cyclisant pour donner de la pyrrolidine.

L'appareillage employé est celui qui est décrit plus loin et qui a servi également à l'hydrogénation du cyanure de triméthylène.

L'hydrogénation terminée, après reprise par l'eau et entraîne-ment de l'amine par la vapeur d'eau surchauffée, la liqueur obtenue doit être neutralisée très exactement avec de l'acide chlorhydrique étendu. Malgré cette précaution, au cours de l'évaporation au bain-marie qui a pour but d'isoler le chlorhydrate d'amine, la solution se colore fortement en brun vineux. Le chlorhydrate obtenu est très coloré, mais, par des lavages à l'alcool absolu, on arrive à une teinte assez claire.

La libération et la préparation de la base anhydre ont été conduites comme pour l'éthylènediamine et la triméthylènediamine.

La tétraméthylènediamine bout à 158°-159° ; elle cristallise facilement, fondant à 24-25°. Très sensible à la vapeur d'eau et à l'action de l'acide carbonique, elle a été conservée à l'abri de l'air, en ampoule scellée.

PRÉPARATION DE LA PENTAMÉTHYLÈNEDIAMINE

Cette amine a été obtenue par l'hydrogénation, au moyen de sodium et d'alcool, du dinitrile de triméthylène ; ce dernier étant préparé à partir du bromure de triméthylène et du cyanure de sodium.

Préparation du cyanure de triméthylène. — Cette préparation ne rencontre aucune difficulté et les rendements obtenus sont réguliers.

Mode opératoire. — 150 grammes de CNNa sont placés avec 150 cm³ d'eau dans un ballon de 3 litres muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome. Après avoir chauffé pendant deux heures au bain-marie pour obtenir une dissolution presque complète du cyanure alcalin, on introduit, petit à petit, une solution de 250 grammes de bromure de triméthylène dans 500 cm³ d'alcool à 95°. On laisse bouillir à reflux pendant 40 heures, on filtre, lave le résidu solide à l'alcool. L'alcool contient le cyanure de triméthylène en solution ; on le distille sous pression réduite. Le résidu est traité par 150 ou 200 cm³ d'acétate d'éthyle, qui dissout le cyanure de triméthylène à l'exclusion du cyanure et du bromure de sodium. La solution est filtrée et le résidu est repris par 50 cm³ d'acétate d'éthyle. On distille finalement l'acétate d'éthyle à la pression ordinaire, puis le liquide résiduel à pression réduite.

Le cyanure de triméthylène passe de 146 à 150° sous 15 millimètres.

Le rendement est de 75 grammes de cyanure, soit près de 65 % du rendement théorique.

Hydrogénation du cyanure de triméthylène. — Elle se fait au moyen du sodium et de l'alcool, comme dans la préparation de la tétraméthylènediamine.

Nous disposons cette fois de données expérimentales : Un petit traité, intitulé « Cent vingt Exercices de Chimie » par Armand GAUTIER et J. ALBAHARY, décrit, aux pages 74, 75 et 76, un mode opératoire très détaillé de cette hydrogénation ; le rendement en diamine sèche est de 80 % par rapport au cyanure employé.

Ayant scrupuleusement suivi les indications de ce petit manuel, nous fûmes surpris de n'obtenir que des rendements de 6 à 8 % ; encore ces rendements étaient-ils comptés en chlorhydrate d'amine et non en amine sèche.

Nous avons alors procédé à des essais systématiques de préparation dans le but d'augmenter le rendement. Nous avons ainsi fait varier les proportions de sodium et d'alcool.

Les résultats de nos expériences sont résumés dans le tableau suivant. On y remarque que, pour obtenir un rendement de 70 %

en chlorhydrate de pentaméthylènediamine, par rapport au cyanure de triméthylène, il faut employer quatre fois la quantité théorique de sodium et, en alcool, environ six fois le poids du sodium utilisé.

	Cyanure employé	Sodium	Alcool	Chlorhydrate d'amine obtenu	Rendement
1 ^o	10 g.	20 g.	60 g.	1 g. 24	6,6 % ⁽¹⁾
2 ^o	10 „	30 „	100 cm ³	2,78	14,9 „
3 ^o	10 „	40 „	200 „	7,52	40,4 „
4 ^o	10 „	60 „	300 „	10,19	55 „
5 ^o	10 „	60 „	400 „	10,51	56,5 „
6 ^o	10 „	80 „	350 „	10,9	58,5 „
7 ^o	10 „	80 „	500 „	12,9	69,2 „

Les proportions données par A. GAUTIER correspondent aux quantités théoriques de sodium et d'alcool, c'est-à-dire strictement nécessaires pour fournir, sans aucune perte, les huit atomes d'hydrogène que réclame l'hydrogénation.

Comme, au cours de l'opération, le dégagement gazeux est très important, il n'est pas étonnant d'avoir un rendement aussi faible si la précaution de tripler et de quadrupler les quantités théoriques de sodium et d'alcool n'a pas été prise.

L'hydrogénation demande à être conduite avec certaines précautions. Nous avons finalement adopté la façon de faire suivante :

10 grammes de cyanure de triméthylène sont placés dans un ballon de deux litres, à col large, auquel on a soudé une large tubulure supplémentaire. Le ballon porte deux réfrigérants superposés, refroidissant bien et de fort diamètre intérieur pour éviter l'engorgement. Des réfrigérants plus efficaces, en cuivre ou en argent, seraient encore préférables.

500 cm³ d'alcool absolu sont versés dans le ballon, sur le cyanure, et on porte à l'ébullition, au bain-marie.

Le sodium (80 grammes) est alors introduit, le plus rapidement possible, par la tubulure supplémentaire, fermée normalement au moyen d'un bouchon de liège.

(1) *Observation.* — Proportions de Na et d'alcool données par Armand GAUTIER.

La réaction, violente au début et accompagnée d'un très fort dégagement gazeux, se calme ensuite.

Au bout de quelques heures, un peu d'alcool est rajouté, pour dissoudre tout le sodium. Enfin, après refroidissement, on verse un peu d'eau, avec précaution d'abord, puis en quantité suffisante pour obtenir la liquéfaction du contenu du ballon.

L'amine est entraînée à la vapeur d'eau surchauffée et le distillat est sursaturé d'acide chlorhydrique étendu.

On évapore à sec. Le sel, ainsi obtenu, est lavé plusieurs fois à l'alcool absolu.

L'amine anhydre s'obtient, à partir de son chlorhydrate, en opérant comme pour l'éthylènediamine.

Après deux distillations sur sodium, la pentaméthylènediamine passe à 178°. Elle est conservée, à l'abri de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau de l'atmosphère, en ampoule scellée.

PRÉPARATION DU CHLORURE FERREUX

Le chlorure ferreux a été préparé suivant la méthode indiquée par GIRARDET (9) ; c'est le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats.

Du fil de clavecin est introduit dans la partie antérieure d'un tube de quartz placé dans un four électrique.

Après avoir bien desséché l'appareil, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique bien sec. On chauffe à assez forte température, au rouge, pour sublimer le chlorure ferreux formé, qui vient alors se déposer dans la partie froide du tube. Après avoir laissé refroidir dans le courant d'acide chlorhydrique, le chlorure ferreux, qui se présente en paillettes nacrées, est recueilli, placé dans un dessiccateur à vide sur chaux sodée, puis conservé soigneusement en ampoule scellée. On peut le conserver simplement dans un flacon bien bouché, à condition de ne pas trop tarder à l'utiliser.

La préparation de chlorure ferreux par déshydratation, à haute température, et dans un courant de gaz chlorhydrique sec, du sel Cl^2Fe , $4\text{H}^2\text{O}$, ne donne pas un produit aussi beau.

Dans ces préparations, il importe surtout de ne pas mettre trop de matière première, pour éviter la formation de bouchons de chlorure ferreux qui, obturant complètement le tube de quartz, empêchent le passage du gaz chlorhydrique.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE COMPLEXES DE SELS FERREUX AVEC DES POLYMÉTHYLÈNEDIAMINES

COMPLEXE DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE

Complexe avec le chlorure ferreux. — Du chlorure ferreux anhydre, placé dans un tube, dans lequel passe un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, absorbe de l'ammoniac et donne naissance à une poudre blanche qui est un complexe d'ammoniac et de chlorure ferreux.

Le chlorure ferreux se dissout dans la pyridine et donne une combinaison Cl^2Fe , 4 Pyr, bien cristallisée, que l'on obtient avec la plus grande facilité.

Par analogie, nous avons tenté d'obtenir un complexe de chlorure ferreux et d'éthylènediamine, en essayant de dissoudre le sel ferreux dans la base anhydre, sans précautions particulières.

Il se forme aussitôt une bouillie rougeâtre, le sel de fer étant décomposé et oxydé.

Si le chlorure ferreux a été auparavant dissous dans l'alcool méthylique, l'addition d'éthylènediamine dans la solution détermine la formation d'un précipité blanc verdâtre, qui vire rapidement au brun rouge. L'essorage donne une pâte brunâtre, se décomposant petit à petit.

Cette expérience montre toutefois qu'il se forme tout d'abord un composé blanc verdâtre. Nous avons voulu isoler ce précipité, le laver et l'analyser.

Pour éviter son altération rapide, pouvant résulter d'une hydrolyse et de l'oxydation, nous avons travaillé avec des produits anhydres et dans une atmosphère d'hydrogène soigneusement débarrassé d'oxygène et desséché. Dans ces conditions, le précipité a pu être isolé et séché sans présenter de traces d'altération.

L'appareil qui nous a servi, assez primitif au début, a été perfectionné par la suite et, finalement, se trouve constitué de la façon suivante (fig. 2).

L'hydrogène est fourni par une bombe ; un manomètre détenteur permet de régler le débit gazeux assez facilement.

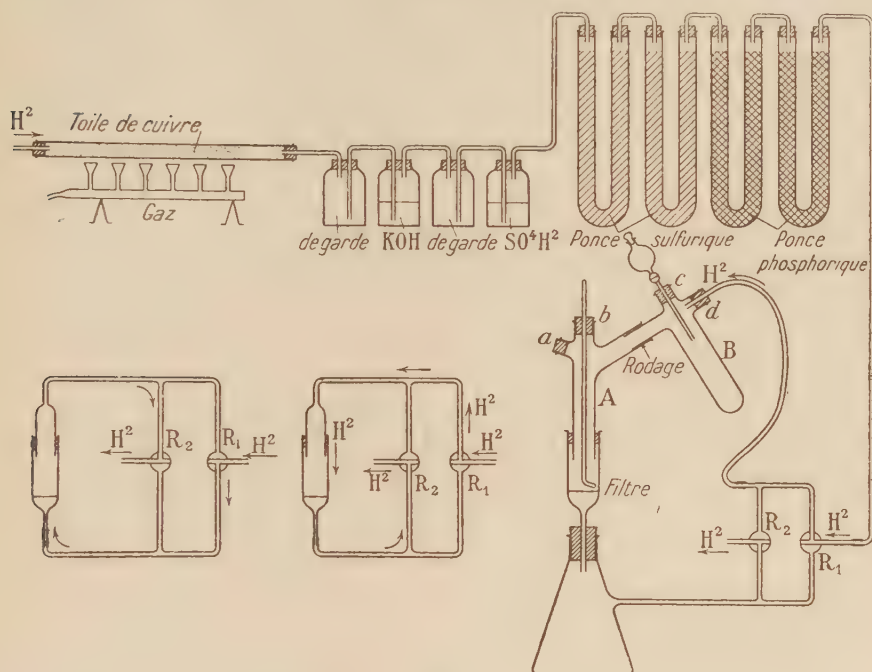


Fig. 2.

L'oxygène est enlevé par passage du courant gazeux à travers un rouleau de toile de cuivre porté au rouge dans un tube de quartz chauffé par une rampe à gaz.

L'hydrogène traverse ensuite un flacon de garde, un flacon de potasse, absorbeur d'acide carbonique, un autre flacon de garde suivi d'un flacon desséchant garni d'acide sulfurique.

Le gaz passe alors dans une série de quatre flacons, deux garnis de ponce sulfurique et deux garnis de ponce phosphorique, avant d'arriver à un dispositif inverseur de courant, muni de deux robinets R_1 et R_2 .

Ces robinets, à trois voies, donnent le moyen de faire déboucher le courant d'hydrogène soit au-dessus d'un entonnoir à pâte de verre, permettant ainsi la filtration, soit au-dessous permettant

alors le lavage sur le filtre, lavage qui est facilité par l'agitation créée par le passage des bulles de gaz.

L'hydrogène, après avoir traversé ainsi l'appareil où se fait la préparation du complexe, est amené vers un flacon de garde, suivi d'un flacon garni d'acide sulfurique. Ce dernier isole l'appareil du contact direct de l'air ambiant et permet, de plus, de compter les bulles de gaz. On peut ainsi facilement déceler les fuites, les surpressions, ou, au contraire, constater la régularité de l'écoulement gazeux à travers tout l'appareillage.

L'appareil proprement dit comprend deux pièces principales A et B s'ajustant l'une sur l'autre au moyen d'un rodage R. Des ouvertures, *a*, *b*, *c*, *d*, fermées par des bouchons de caoutchouc, permettent l'arrivée ou le départ de l'hydrogène, la mise en place d'un agitateur et d'une ampoule à brome.

La partie A est fixée sur un filtre en pâte de verre au moyen d'un gros bouchon de caoutchouc. Du point de vue chimique, l'emploi du caoutchouc serait à déconseiller, car il est attaqué par les amines ; un assemblage des deux pièces par rodage serait préférable. Mais le caoutchouc présente l'avantage de donner une certaine élasticité, ce qui diminue la fragilité de l'appareil. Le rodage serait en outre beaucoup plus onéreux ; pour ces deux raisons le caoutchouc lui a été préféré.

En donnant à la pièce A une certaine longueur, grâce aussi à l'élasticité du bouchon de caoutchouc fermant l'ouverture *b*, il est possible de manier un agitateur et de lui faire explorer tout l'intérieur du filtre en pâte de verre. Ce dernier est fixé sur une fiole à filtration rapide par l'intermédiaire d'un bouchon en caoutchouc.

Préparation. — L'appareil qui vient d'être décrit est desséché soigneusement en y faisant passer un courant d'hydrogène sec pendant une heure.

L'éthylènediamine employée a été distillée deux fois sur sodium et peut être considérée comme anhydre.

L'alcool méthylique employé comme solvant du chlorure ferreux est soigneusement desséché par des distillations successives sur calcium, suivant la méthode décrite par GYR (10).

Toutes ces précautions ayant été prises, la préparation du complexe s'opère de la façon suivante :

2 grammes de Cl^2Fe sont placés dans la partie B de l'appareil.

On fait passer le courant d'hydrogène assez longtemps pour chasser l'air, puis, au moyen de l'ampoule à brome, on introduit 20 cm³ d'alcool méthylique absolu. En chauffant avec précaution et en agitant, le chlorure ferreux se dissout. 3 grammes d'éthylènediamine anhydre sont versés dans la solution ; ils y déterminent la formation d'un précipité blanc. En chauffant, le précipité se redissout en grande partie, parfois même totalement. Au refroidissement, de petits points blancs apparaissent à la surface du liquide ; ils grossissent rapidement, formant des cristaux carrés de faible épaisseur. Bientôt les cristaux apparaissent dans toute la masse et se déposent au fond de la partie B.

Cette cristallisation est accélérée par l'emploi d'un mélange réfrigérant : eau et nitrate d'ammoniaque, dans lequel on plonge la partie inférieure du tube B.

Quand elle est achevée, on fait passer le liquide, et les cristaux qui y sont en suspension, sur le filtre en pâte de verre. Le rodage R de l'appareil facilite cette opération. Puis on filtre.

Par l'ampoule à brome, de l'alcool refroidi est introduit et les cristaux sont soigneusement lavés ; le courant d'hydrogène est inversé à cet effet et il maintient l'alcool sur le filtre pendant que les bulles gazeuses traversant le liquide de bas en haut créent une agitation favorable au lavage.

Une manœuvre des robinets inverse ensuite le courant gazeux et permet l'essorage.

Après trois lavages à l'alcool, les cristaux sont séchés, dans l'appareil même, par le passage, maintenu pendant plusieurs heures, du courant d'hydrogène.

La poudre blanc crème obtenue est versée dans un flacon taré : elle est pesée aussitôt, puis analysée.

Abandonnée à l'air, la poudre devient rapidement brunâtre, puis brun rougeâtre, pour donner finalement une pâte brun rouge.

Au dessiccateur à vide, sur chaux sodée, on peut la garder quelques jours sans altération sensible. En tube scellé on peut la conserver beaucoup plus longtemps.

Chauffée, elle perd son éthylènediamine et laisse un résidu brun.

ANALYSES

Il faut doser dans la combinaison obtenue : le fer, le chlore, et l'éthylènediamine.

Dosage du fer. — Le complexe, ayant été pesé, est détruit par addition d'eau. Il se forme aussitôt un précipité verdâtre, virant très rapidement au brun noirâtre. On ajoute 10 cm³ d'une solution titrée de soude, à peu près normale.

Après une bonne agitation, on laisse déposer une nuit. Le lendemain, le précipité est filtré sur un filtre sans cendres. Grâce aux précautions prises : addition de soude et repos d'une nuit, la filtration donne un liquide clair dans lequel on pourra titrer l'amine et le chlore.

Le précipité est dissous au moyen d'un peu d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et employé à chaud.

Dans la solution ainsi obtenue et portée à 300 cm³ environ, on ajoute quelques centimètres cubes d'eau oxygénée de façon à oxyder complètement le fer.

Le dosage du fer se poursuit alors par la méthode habituelle : précipitation à 80° environ, au moyen de l'ammoniaque ; lavages abondants, filtration, séchage, calcination au creuset et pesée du Fe²O³ obtenu.

Dosage du chlore. — Le chlore peut être dosé de plusieurs façons :

Si l'on dispose d'une prise spéciale pour ce dosage, il suffit d'étendre cette prise avec de l'eau et de dissoudre le précipité formé au moyen d'acide sulfurique.

On titre le chlore par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD ou gravimétriquement après l'avoir précipité à l'état de chlorure d'argent.

Mais on peut aussi titrer le chlore, dans les liquides de filtration et de lavage, après séparation du fer. Dans ce cas, on titre généralement l'amine en premier lieu, au moyen d'acide sulfurique titré et avec l'hélianthine comme indicateur ; on ne peut alors doser le chlore que gravimétriquement, à l'état de chlorure d'argent, la présence d'hélianthine ne permettant pas l'emploi de la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

De toute façon, le dosage du chlore ne cause jamais de difficulté.

Dosage de l'amine. — Notre première idée avait été de doser l'azote par la méthode de KJELDAHL, sur une prise réservée à cet unique dosage. Nous ne trouvâmes que des traces d'azote. Ayant vérifié la méthode de dosage et l'appareillage par un dosage d'urée qui donna d'excellents résultats, il fut procédé à un nouveau dosage d'azote dans le complexe ; on n'en trouva encore que des traces. Cependant les dosages de fer et de chlore correspondaient bien à un complexe de formule $\text{Cl}^2\text{Fe en}^3$.

Ayant alors titré directement l'amine par l'acide sulfurique en présence d'hélianthine, après séparation du fer, il fut trouvé exactement la quantité calculée. Il faut naturellement tenir compte des 10 cm³ de soude titrée, ajoutés pour favoriser la précipitation du fer et aussi de l'amine déjà neutralisée par les ions chlore libérés par la précipitation du sel ferreux, lors de la démolition du complexe par addition d'eau.

L'échec de la méthode de KJELDAHL peut être expliqué ainsi : le sulfate d'éthylènediamine n'est pas transformé en sulfate d'ammoniaque malgré l'oxydation énergique et la présence du mercure comme catalyseur.

A la distillation, la colonne destinée à retenir la soude retient aussi l'éthylènediamine que l'on entraîne d'habitude à la vapeur d'eau surchauffée. On ne recueille donc que des traces de base dans la solution acide titrée d'acide sulfurique.

Par la méthode de dosage de l'azote de TER MEULEN, les résultats sont, au contraire, très satisfaisants. Cette méthode est basée sur l'hydrogénation des matières azotées, au moyen de catalyseurs appropriés. On obtient de l'ammoniac que l'on recueille dans une solution titrée d'acide sulfurique.

Cette méthode s'applique particulièrement bien au dosage du complexe $\text{Cl}^2\text{Fe en}^3$, en prenant les précautions habituelles pour retenir le chlore, au moyen de la chaux. En effet, même dans le cas où la diamine ne se transformerait pas en ammoniac, elle agit par elle-même sur la solution acide titrée : une molécule de diamine valant deux molécules d'ammoniac, de sorte que le dosage est exact.

Dans nos différentes préparations de complexes, nous avons

titré l'amine le plus souvent, directement, avec un acide, après la seule séparation du fer ; parfois nous avons employé la méthode d'hydrogénation de TER MEULEN, surtout avec les complexes de l'oxalate ferreux.

Résultats de l'analyse du complexe obtenu.

Fer	trouvé : 18 %	18,2 %
Ethylènediamine	trouvé : 58,6 % calculé pour $\text{Cl}^2\text{Fe en}^3$	58,7 %
Chlore	trouvé : 22,7 %	23,1 %

Complexe avec le bromure ferreux. -- Il est très facile d'obtenir une solution alcoolique de bromure ferreux en opérant de la façon suivante :

1 gramme de fer en fine limaille est placé dans un petit ballon, avec 20 cm³ d'alcool méthylique absolu : on ajoute goutte à goutte 1 g. 6 de brome. Le fer est vivement attaqué, avec un grand dégagement de chaleur qui oblige à refroidir le ballon. Quand la solution s'est bien éclaircie, elle est filtrée puis introduite dans l'appareil à atmosphère d'hydrogène. L'addition d'éthylènediamine amène la formation d'un volumineux précipité blanc, qui est lavé, séché et analysé, comme le composé obtenu précédemment avec le chlorure ferreux.

Les propriétés physiques de ce nouveau complexe sont analogues à celles du complexe chloré.

Résultat des analyses du complexe bromé. — $\text{Br}^2\text{Fe en}^3$

Fer	trouvé : 14,2 %	calculé : 14,1 %
Ethylènediamine	trouvé : 45,4 %	calculé : 45,5 %
Brome	trouvé : 40,7 %	calculé : 40,4 %

Complexe avec l'iode ferreux. — Une solution alcoolique d'iode ferreux se prépare comme une solution alcoolique de bromure ferreux :

2 grammes de fer en poudre sont placés dans 20 cm³ d'alcool méthylique ; on ajoute lentement et en agitant constamment, 5 g. 1 d'iode finement pulvérisé. Il y a dégagement de chaleur ; on refroidit et, quand la solution s'est bien éclaircie, on la filtre et on l'introduit dans l'appareil. La préparation du complexe iodé est identique à celle des complexes chlorés et bromés. L'analyse

s'effectue suivant les mêmes méthodes. La poudre obtenue a les mêmes propriétés physiques ; elle a une tendance à se colorer en violet quand on la conserve au dessiccateur.

Au point de vue de leur stabilité en présence de l'air, on remarque que le complexe iodé est plus stable que le complexe bromé, lequel est lui-même plus stable que le composé chloré.

Résultat des analyses du complexe iodé. — $\text{I}^2\text{Fe en}^3$.

Fer	trouvé : 11,35 %	calculé : 11,4 %
Ethylènediamine	trouvé : 36,8 %	calculé : 36,8 %
Iode	trouvé : 51,4 %	calculé : 51,8 %

Complexe avec le sulfate ferreux. — La méthode qui donne les complexes de l'éthylènediamine avec les halogénures ferreux, pour s'appliquer au cas du sulfate ferreux, demande, au préalable, la préparation d'une solution alcoolique de ce dernier sel.

Cette solution a, tout d'abord, été obtenue de la façon suivante :

2 g. 5 de fer sont placés dans 20 cm³ d'alcool méthylique absolu.

L'alcool étant bien refroidi et le ballon se trouvant toujours au sein d'un mélange réfrigérant, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 2 cm³ d'acide sulfurique à 100 %. On laisse ensuite l'attaque du fer se poursuivre à la température ordinaire. Au bout de 10 à 12 heures, le liquide est filtré et introduit dans l'appareil à atmosphère d'hydrogène.

L'addition de 8 grammes d'éthylènediamine produit immédiatement l'apparition d'un volumineux précipité blanc. Ce précipité est décanté, lavé soigneusement à l'alcool, puis à l'éther anhydre et enfin très soigneusement desséché. Il donne alors une poudre blanche beaucoup plus stable à l'air que les poudres obtenues avec les halogénures ferreux.

L'analyse de cette combinaison est conduite de la façon suivante :

La poudre est décomposée par de l'eau additionnée d'une quantité connue de soude titrée. Après un repos de 24 heures, la solution est filtrée, le fer restant sur le filtre. Dans la solution, l'amine libre est titrée au moyen d'une liqueur d'acide chlorhydrique.

l'hélianthine servant d'indicateur. L'acide sulfurique est ensuite dosé à l'état de sulfate de baryum. Le fer est redissous sur le filtre et dosé à l'état de Fe^2O^3 .

Résultats des analyses. — Nous avons trouvé les chiffres suivants :

Fer 15,4 %	16,3 %	15,6 %	Théorique pour la	16,8 %
SO^4 30,2 %	30,6 %	30 %	formule $\text{SO}^4\text{Fe en}^3$	29 %
En 53,5 %	53,5 %	54,3 %		54,2 %

L'examen de ces résultats montre un excès d'acide et un déficit en fer, dûs à la présence d'impuretés souillant la combinaison $\text{SO}^4\text{Fe en}^3$.

Pour améliorer les analyses, nous avons donc abandonné cette méthode de préparation de la solution alcoolique de sulfate ferreux. Nous avons d'abord préparé du sulfate ferreux anhydre, de la façon suivante :

Le sel $\text{SO}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$ est déshydraté suivant la méthode décrite par FLORENTIN (11), au moyen d'acide sulfurique à 50 %. On obtient une poudre blanche, très stable à l'air, non hygroscopique et correspondant à la formule $\text{SO}^4\text{Fe}, \text{H}^2\text{O}$. On place 4 à 5 grammes de ce dernier sel dans un tube où circule un courant d'hydrogène très desséché ; la température du tube est portée à 250° pendant 20 heures. La poudre jaunâtre obtenue est du sulfate ferreux anhydre SO^4Fe , contenant un peu d'oxyde de fer comme impureté.

Nous avons essayé de dissoudre cette poudre dans différents solvants organiques anhydres, mais sans pouvoir y réussir.

L'opération suivante a été alors tentée.

Dans l'appareil à hydrogène, on introduit du sulfate ferreux anhydre et de l'alcool méthylique absolu ; on ajoute ensuite de l'éthylènediamine en excès. On ne constate aucun trouble, aucun changement dans la coloration ou la température. Si on chauffe puis laisse ensuite refroidir, on voit la poudre de couleur ocre se déposer et on aperçoit alors la présence d'une poudre de couleur blanche, en suspension dans le liquide. Cette dernière se dépose finalement à son tour.

Ayant alors renouvelé plusieurs fois les opérations de chauffage jusqu'à l'ébullition et de refroidissement, la couche blanche a été séparée de la couche ocre par lévigation. Après lavage à l'alcool, à

l'éther anhydre et séchage prolongé, la poudre blanche a été analysée suivant la méthode précédemment décrite.

C'est une formule : $\text{SO}^4\text{Fe en}$, qui correspond aux proportions données par les analyses.

calculé pour $\text{SO}^4\text{Fe en}$	Fe = 26,4 %	trouvé 27,2 %
	SO^4 = 45,3 %	id. 44,5 %
	en = 28,3 %	id. 27,8 %

Afin d'obtenir une action plus prolongée du sulfate de fer sur l'éthylènediamine, ces deux corps ont été mis en contact, au sein de l'alcool méthylique, dans un tube scellé, pendant une durée de trois mois. Chaque jour, par une agitation, on remettait la poudre ocre en suspension dans le liquide. La réaction, sans être complète et homogène, a donné naissance à un volumineux composé blanc, très légèrement teinté en violet.

Finalement, le tube a été ouvert, le composé blanc a été introduit dans l'appareil à atmosphère d'hydrogène pour y être lavé et soigneusement desséché en vue des analyses.

Ces dernières, effectuées comme les précédentes ont donné les résultats suivants :

Fe = 20,8	20,6
SO^4 = 35,4 ; calculé pour $\text{SO}^4\text{Fe en}^2$	35,3
en = 42,4	44,1

Quoique les analyses ne soient pas aussi bonnes que les analyses des complexes obtenus avec les halogénures ferreux, nous constatons qu'à partir des mêmes proportions de sulfate ferreux, en présence d'éthylènediamine en excès, nous obtenons des poudres différentes ayant une composition se rapprochant des compositions données par les formules :



suivant la méthode employée pour faire réagir la base sur le sel.

Voulant toutefois obtenir le complexe $\text{SO}^4\text{Fe en}^3$, avec une plus grande pureté, nous avons cherché à le préparer par double décomposition.

Le complexe $\text{Cl}^2\text{Fe en}^3$ est soluble, à chaud, dans l'alcool méthylique ; l'essai précédent de préparation du complexe $\text{SO}^4\text{Fe en}^3$ avait montré que cette combinaison était insoluble ; on pouvait donc espérer, en introduisant, dans une solution du complexe

Cl^2Fe en³, une solution d'un sulfate anhydre, en l'espèce le sulfate de pyridine, voir précipiter la combinaison cherchée.

Cette opération effectuée, le sel précipité fut analysé. Il ne contenait pas de fer et les résultats des analyses montrèrent que c'était du sulfate d'éthylènediamine, sel qui est, lui aussi, insoluble dans l'alcool.

Nous avons alors cherché à remplacer, dans un complexe du sulfate ferreux avec une base organique, la base par l'éthylènediamine. Cette méthode a parfaitement réussi.

Nous sommes partis de la combinaison SO^4Fe , 4 Pyr., préparée par WEINLAND, K. EFFINGER et VALENTINE BECK (12) de la façon suivante :

Le chlorure ferreux, obtenu au four électrique, est dissous à chaud dans la pyridine anhydre. Après filtration chaude et refroidissement, le sel déposé est séparé des eaux mères, séché sur plaque poreuse et conservé dans un dessiccateur à chaux sodée, en atmosphère de pyridine.

Ce sel est un complexe de formule Cl^2Fe , 4 Pyr. (12). 4 g. 4 de ce sel placés dans une atmosphère de CO^2 , sont dissous, en chauffant, dans 20 cm³ de pyridine. On prépare, par ailleurs, une solution de sulfate de pyridine dans l'alcool méthylique, en neutralisant 6 g. 3 de pyridine, par 2 cm³ d'acide sulfurique concentré versé goutte à goutte. L'opération s'effectue au sein de 20 cm³ d'alcool, en refroidissant bien.

L'introduction du sulfate de pyridine dans la solution du complexe Cl^2Fe , 4 Pyr, détermine la formation d'un précipité cristallin qui apparaît peu à peu. Après avoir laissé reposer quelques heures, toujours en atmosphère de CO^2 , les petits cristaux sont essorés et séchés sur chaux sodée, en présence de pyridine.

La combinaison obtenue correspond à la formule SO^4Fe , 4 Pyr.

Pour passer du complexe pyridique au complexe de l'éthylènediamine le mode opératoire est le suivant :

Dans l'appareil à atmosphère d'hydrogène on introduit 1 g. 4 du sel SO^4Fe , 4 Pyr, avec 10 cm³ d'alcool absolu. 1 gramme d'éthylènediamine anhydre, double de la quantité théorique nécessaire, est versé sur l'alcool, au moyen de l'ampoule à brome. Par broyage au moyen d'un agitateur et en chauffant avec précaution au moyen d'une flamme, on voit le complexe pyridique, d'une belle couleur jaune serin, se transformer en une poudre de couleur : blanc légè-

rement grisâtre. Quand il n'y a plus de trace du composé jaune, cette poudre est transvasée sur le filtre en pâte de verre, lavée abondamment avec de l'alcool, puis de l'éther anhydre et enfin longuement séchée dans le courant d'hydrogène.

Elle est, ensuite, introduite dans des flacons tarés, pesée et analysée.

Analyses.

calculé pour $\text{SO}^4\text{Fe en}^3$	Fe 16,8 %	trouvé 16,45 %
	SO^4 29 %	id. 29,8 %
	en 54,2 %	id. 54 %

Complexe avec l'oxalate ferreux. — La méthode de substitution de l'éthylènediamine à la pyridine a été employée avec succès. Le complexe pyridique est d'abord préparé ainsi (11) :

4 g. 4 du sel Cl^2Fe , 4 Pyr sont dissous, en chauffant, dans 20 cm³ de pyridine, sous un courant de CO^2 . D'autre part, on neutralise par la pyridine une solution de 1 g. 6 d'acide oxalique dans 10 cm³ d'alcool méthylique absolu.

On mélange les deux solutions en agitant bien. Le sel qui se dépose est essoré, séché sur plaque poreuse. Il est ensuite placé dans un petit ballon avec 20 cm³ de pyridine. On chauffe ensuite, à l'ébullition à reflux, pendant 30 minutes. Le précipité est alors filtré, essoré, séché sur plaque poreuse, puis dans le dessiccateur à chaux sodée, en atmosphère de pyridine.

La combinaison obtenue se formule $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}$, 2 Pyr.

Le remplacement de la pyridine par l'éthylènediamine s'effectue exactement comme dans le cas précédent ; on emploie toujours un excès d'éthylènediamine, le double de la quantité théorique nécessaire.

Ainsi, pour 3 g. 1 du sel $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}$, 2 Pyr, on ajoute 3 g. 6 d'en. On observe, comme précédemment, le changement de couleur du complexe, qui, coloré en jaune quand il est pyridique, devient blanc lors du remplacement de la pyridine par l'éthylènediamine.

Le complexe ayant été longuement lavé et séché est ensuite analysé.

Le dosage du fer se fait par la méthode que nous avons toujours employée, c'est-à-dire : précipitation par la soude, filtration du

précipité, dissolution sur le filtre, oxydation, précipitation par l'ammoniaque, filtration, lavage et enfin calcination.

Dans le liquide de filtration, on peut doser l'amine libre au moyen de l'acide chlorhydrique, mais il vaut mieux doser directement l'azote, sur une prise d'essai particulière, par la méthode d'hydrogénation de TER MEULEN.

L'acide oxalique a été dosé ainsi :

Le fer ayant été séparé, la solution est portée à l'ébullition après addition d'un centimètre cube d'acide acétique. Par addition d'une solution bouillante de Cl^2Ca on précipite l'oxalate de calcium. Après avoir laissé déposer pendant 12 heures, on filtre et on lave abondamment le précipité à l'eau chaude. Le filtre est ensuite crevé ; l'oxalate est soigneusement recueilli dans un gobelet où il est titré par la méthode habituelle, au permanganate de potasse.

Résultats des analyses.

Calculé pour $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}$, en ³	Fe	17,3	%	trouvé :	17,4	%
	C^2O^4	27,15	%	id.	27,15	%
	en	55,6	%		55,6	%

COMPLEXES DE LA TRIMÉTHYLÈNEDIAMINE

Complexes avec les halogénures ferreux. — Les complexes de la triméthylènediamine avec les halogénures ferreux, ont été obtenus directement par addition de triméthylènediamine à la solution alcoolique du sel ferreux.

Dans nos premières préparations il se produisait une décomposition assez marquée et la combinaison était souillée d'impuretés. Nous avons réussi à éviter cette décomposition en desséchant très soigneusement l'alcool méthylique employé et la triméthylènediamine.

Les préparations et les analyses ont été effectuées exactement comme pour les combinaisons des halogénures ferreux avec l'éthylènediamine.

On obtient des poudres semblables, ayant des propriétés physiques identiques.

Complexe $\text{Cl}^2\text{Fe tn}^3$ (1). — 1 g. 25 de Cl^2Fe dissous dans 20 cm³ d'alcool méthylique absolu, addition de 3 g. 5 de triméthylènediamine.

<i>Analyses.</i> — Calculé :	Cl	20,3	trouvé :	Cl	20,3	%
	«	Fer 16		«	Fer 16,4	%
	«	: tn 63,6		«	: tn 63,7	%

Complexe $\text{Br}^2\text{Fe tn}^3$. — 1 g. 6 de brome ont réagi sur 2 grammes de fer, dans 20 cm³ d'alcool méthylique absolu.

La combinaison cherchée a été obtenue par addition dans la solution filtrée et sous atmosphère d'hydrogène, de 2 g. 5 de triméthylènediamine.

<i>Analyses.</i> — Calculé :	Br	36,5	%	trouvé :	Br	36,5	%	
	«	Fe	12,8	%	«	Fe	12,9	%
	«	tn	50,7	%	«	tn	50,8	%

Complexe $\text{I}^2\text{Fe tn}^3$. — 1 g. 2 d'iode réagissant sur 1 gramme de fer dans 10 cm³ d'alcool méthylique absolu. La solution filtrée est additionnée de 1 gr. 5 de triméthylènediamine.

<i>Analyses.</i> — Calculé :	I	47,7	%	trouvé :	I	47,4	%	
	«	Fe	10,5	%	«	Fe	10,6	%
	«	tn	41,7	%	«	tn	41,8	%

Complexe avec le sulfate ferreux. — On a employé la méthode de substitution, à partir du complexe pyridique SO^4Fe , 4 Pyr, la préparation et les analyses étant effectuées comme pour la combinaison du sulfate ferreux et de l'éthylènediamine.

Alors qu'avec cette dernière base, les analyses donnaient des résultats en accord avec la formule $\text{SO}^4\text{Fe en}^3$, c'est-à-dire que l'on constatait l'union de trois molécules d'éthylènediamine à une molécule de sulfate ferreux, nous n'avons pu obtenir, pour la triméthylènediamine, que l'union de deux molécules de base à une molécule du sel.

Analyses. — Calculé pour $\text{SO}^4\text{Fe tn}^2$

SO^4	32	%	trouvé :	31,5	%
Fe	18,65	%	«	18,55	%
tn	49,6	%	«	49,3	%

(1) tn = triméthylènediamine.

Complexe avec l'oxalate ferreux. — Il a été obtenu par la méthode de substitution, comme le complexe de l'éthylènediamine.

Au lieu d'obtenir une combinaison unissant trois molécules de base à une molécule du sel ferreux, les analyses donnent des résultats en accord avec la formule $C^2O^4Fe\ 3tn$, $C^2O^4Fe\ tn^2$.

Nous avons fait plusieurs préparations en faisant varier les proportions de base employée et nous avons obtenu chaque fois des analyses correspondant à cette formule.

Analyses. — Calculé pour C^2O^4Fe, tn^2

C^2O^4	34,5	%	trouvé :	C^2O^4	34,1	%
Fe	22	%	«	Fe	23,2	%
tn	43,5	%	«	tn	43,5	%

COMPLEXES AVEC LA TÉTRAMÉTHYLÈNEDIAMINE

Complexes avec les halogénures ferreux. -- Par la méthode directe : addition de base dans la solution alcoolique du sel ferreux, nous avons toujours eu une hydrolyse assez marquée, malgré toutes les précautions prises pour opérer sur des produits anhydres.

Le précipité, dès sa formation, est coloré en vert brun et les analyses montrent un gros excès de fer.

Voici, à titre d'exemple, les résultats des analyses d'une combinaison obtenue avec le bromure ferreux.

Calculé pour $Br^2Fe, [NH^2 - (CH^2)^4 - NH^2]^3$.

Br	33,4	%	trouvé :	Br	27,4	%
Fe	11,65	%	«	Fe	20,5	%
amine	55	%	«	amine	52,2	%

Nous avons donc essayé d'employer la méthode de substitution, à partir des complexes pyridiques. Les résultats sont un peu meilleurs, mais l'hydrolyse existe toujours et la combinaison est souillée d'impuretés.

Si, au lieu d'effectuer la substitution dans l'alcool méthylique, on la produit dans la pyridine, on améliore les résultats, comme le montre cette analyse.

Calculé pour $\text{I}^2\text{Fe}, [\text{NH}^2 (\text{CH}_2)^4 \text{NH}_2]^3$.

I ²	44,2	%	trouvé :	I ²	43,4	%
Fe	9,74	%	«	Fe	12	%
amine	46	%	«	amine	44,6	%

Il y a un excès de fer, dû à l'hydrolyse. Cette dernière est d'ailleurs très visible, car, dès l'introduction de la diamine, il y a apparition d'un précipité vert brunâtre, indice de la décomposition partielle du sel ferreux.

Complexe avec le sulfate ferreux. — Le complexe sulfurique est obtenu très facilement, à partir de la combinaison pyridique $\text{SO}^4\text{Fe}, 4 \text{ Pyr}$.

On constate qu'une molécule de sulfate ferreux s'unit toujours à une seule molécule de tétraméthylènediamine quelles que soient les quantités de base employées au cours des différentes préparations.

Analyses. — Calculé pour $\text{SO}^4\text{Fe}, [\text{NH}^2 (\text{CH}_2)^4 \text{NH}_2]$

SO^4	40	%	trouvé :	SO^4	40,2	%
Fe	23,3	%	«	Fe	23	%
amine	36,65	%	«	amine	36,8	%

Complexe avec l'oxalate de ferreux. — Il s'obtient à partir de la combinaison $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}, 2 \text{ Pyr}$. Même par addition massive de tétraméthylènediamine, on constate toujours l'union d'une seule molécule de cette base, à une molécule d'oxalate ferreux.

Analyses. — Pour $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe} [\text{NH}^2 (\text{CH}_2)^4 \text{NH}_2]$

Calculé	C^2O^4	37,9	%	trouvé :	C^2O^4	37,5	%
«	Fer	24,1	%	«	Fer	23,85	%
	amine	37,9	%	«	amine	38,6	%

REMARQUE. — Dans les dosages précédents, on pouvait, après précipitation du fer et filtration, titrer l'amine libre au moyen d'un acide fort, en présence d'hélianthine. Dans le cas de l'oxalate et de la tétraméthylènediamine, cette méthode ne peut être appliquée, le virage à l'hélianthine étant tout à fait imprécis.

Nos titrages d'amine ont été obtenus par des dosages d'azote effectués selon la méthode d'hydrogénation de TER MEULEN.

COMPLEXES AVEC LA PENTAMÉTHYLÈNEDIAMINE

Les résultats obtenus avec cette base sont identiques aux résultats donnés par la tétraméthylènediamine.

Avec les halogénures ferreux. — On a obtenu des combinaisons dont les analyses s'approchent du type — $X^2Fe, [NH^2(CH^2)^5NH^2]^3$; mais l'hydrolyse est inévitable ; la pentaméthylènediamine étant une base encore plus forte que la tétraméthylènediamine ceci ne saurait surprendre.

Complexe avec le sulfate ferreux. — Il y a remplacement des quatre molécules de pyridine par une seule molécule de pentaméthylènediamine.

Analyses. — Pour $SO^4Fe, [NH^2(CH^2)^5NH^2]$

calculé :	SO^4	37,8	%	trouvé :	SO^4	38,4	%
«	Fe	22	%	«	Fe	21,6	%
«	amine	40,2	%	«	amine	40,4	%

Complexe avec l'oxalate ferreux. — Les deux molécules de pyridine de la combinaison $C^2O^4Fe, 2 Pyr$ sont remplacées par une seule molécule de pentaméthylènediamine.

Analyses. — Pour $C^2O^4Fe, NH^2(CH^2)^5NH^2$

calculé :	C^2O^4	35,8	%	trouvé :		35	%
«	Fe	22,75	%	«		23,1	%
«	amine	41,5	%	«		41,8	%

CONCLUSIONS

L'étude des combinaisons des sels ferreux avec les polyméthylènediamines, telle qu'elle vient d'être exposée, permet de faire les remarques suivantes :

1° Les halogénures ferreux s'unissent avec les diamines étudiées

dans la proportion d'une molécule d'halogénure ferreux pour trois molécules de diamine.

La combinaison se fait facilement avec l'éthylènediamine. Avec la triméthylènediamine l'hydrolyse des sels ferreux commence à apparaître ; elle peut cependant être écartée en prenant soin d'employer des produits anhydres.

Avec la tétraméthylènediamine et avec la pentaméthylènediamine, l'hydrolyse n'a pu être évitée, malgré toutes les précautions prises.

Si on étudie et si on compare les basicités relatives des quatre diamines précitées, on voit que l'éthylènediamine est une base relativement beaucoup plus faible que les trois autres : la basicité augmente à mesure que la chaîne s'allonge. On peut alors supposer, qu'en présence de traces d'eau, l'hydrolyse est fonction de la basicité et croît avec cette dernière.

2° Le sulfate ferreux est moins sensible à l'hydrolyse que les halogénures ferreux ; dans ses combinaisons avec les polyméthylènediamines, les difficultés dûes à l'hydrolyse ne se sont pas présentées.

Les combinaisons obtenues n'ont pas, comme avec les halogénures, une constitution identique : le sulfate ferreux s'unit à trois molécules d'éthylènediamine, à deux molécules de triméthylènediamine et à une molécule seulement de tétraméthylènediamine ou de pentaméthylènediamine.

3° L'oxalate ferreux n'a pas donné lieu, non plus, à hydrolyse, dans la préparation de ses complexes mais, tandis que pour l'éthylènediamine la combinaison est formée d'une molécule d'oxalate pour trois molécules de diamine, la constitution obtenue est différente pour les autres diamines. Deux molécules d'oxalate s'unissent à trois molécules de triméthylènediamine et une molécule d'oxalate se combine à une molécule de tétra ou de pentaméthylènediamine.

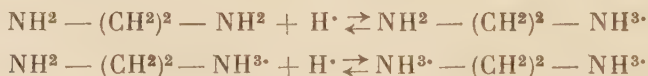
CHAPITRE III

BASICITÉS DES POLYMÉTHYLÈNEDIAMINES

La définition classique d'une base est la suivante : on appelle bases les substances qui se combinent aux acides pour donner un sel et de l'eau. On peut admettre que leur alcalinité est due aux ions « oxhydryle » qui s'unissent aux ions « hydrogène » de l'acide pour former de l'eau non dissociée ; la base est alors neutralisée.

Mais on a tendance, à l'heure actuelle, à définir une base comme une substance qui peut fixer des protons, c'est-à-dire qui déplace des ions H.

La basicité de l'éthylènediamine est donc liée aux équilibres suivants :



Appelons K_1 et K_2 les constantes d'ionisation basique suivantes :

$$K_1 = \frac{[\text{NH}^2 - (\text{CH}_2)^2 - \text{NH}^3\cdot](\text{H}^+)}{[\text{NH}^3\cdot - (\text{CH}_2)^2 - \text{NH}^3\cdot]} \quad K_2 = \frac{[\text{NH}^2 - (\text{CH}_2)^2 - \text{NH}^2](\text{H}^+)}{[\text{NH}^2 - (\text{CH}_2)^2 - \text{NH}^3\cdot]}$$

La constante K_2 est connue depuis les travaux de BREDIG (13).

La constante K_1 n'avait pas encore été, à notre connaissance, l'objet de déterminations lorsque nous entreprîmes ce travail. Depuis, en 1933, SCHWARZENBACH (14) par des mesures de potentiel, a calculé cette constante.

SCHWARZENBACH a mesuré le potentiel d'acidité des ions éthylènediammonium, à 20°, dans une solution obtenue en neutralisant un poids donné de chlorhydrate d'éthylènediamine par la quantité de soude nécessaire pour arriver au point de demi-neutralisation d'une des basicités. Une seconde mesure de potentiel a été ensuite effectuée dans une autre solution où les proportions de

chlorhydrate d'éthylènediamine et de soude avaient été calculées en vue d'arriver à la demi-neutralisation de l'autre basicité. Il a pu ainsi déduire, des mesures de potentiel, les constantes de dissociation K_1 et K_2 .

Nous n'avons pas procédé de même. Nous avons construit la courbe des pH , en partant d'une solution décimale de chlorhydrate d'éthylènediamine, neutralisée progressivement par des additions de volumes connus d'une solution de soude normale.

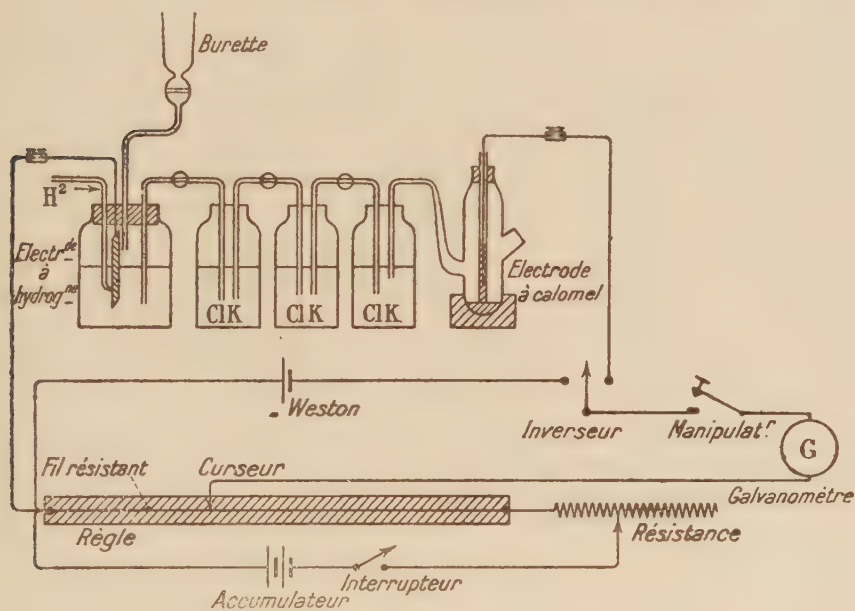


Fig. 3.

Les mêmes courbes ont été établies pour la tri-, la tétra-, et la pentaméthylènediamine.

Nous avons opéré sur des produits soigneusement purifiés. Les amines avaient fait l'objet de plusieurs distillations ; les chlorhydrates, obtenus à partir des amines pures, par neutralisation au moyen d'acide chlorhydrique pur étendu, avaient été longuement lavés à l'alcool absolu. La solution de soude décarbonatée avait été préparée fraîche, à partir du sodium et était conservée à l'abri de l'air.

Les potentiels d'acidité ont été mesurés au moyen de l'électrode à hydrogène, opposée à une électrode à calomel, à la température de 25° maintenue par un thermostat.

Le montage de l'appareil employé est représenté dans la figure n° 3.

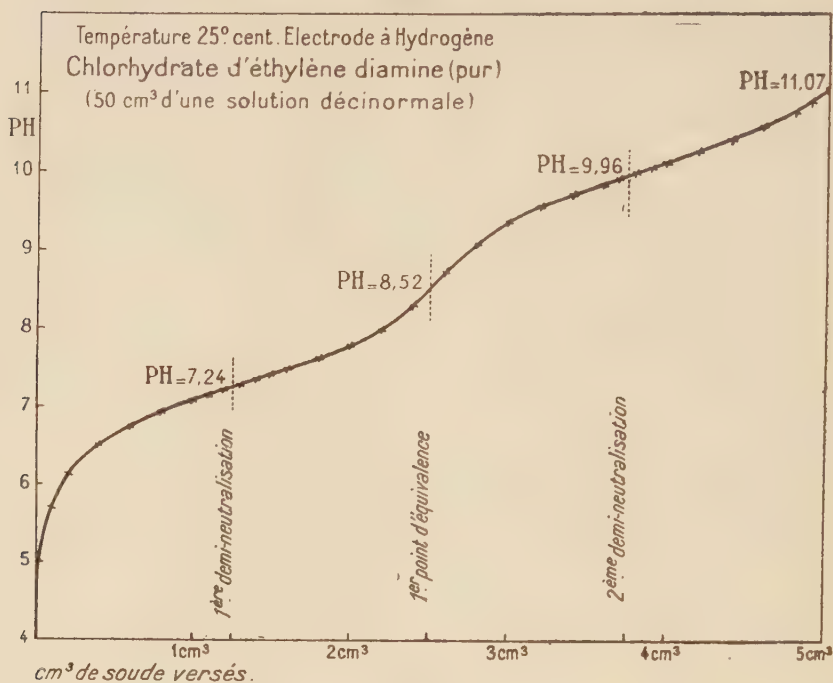


Fig. 4.

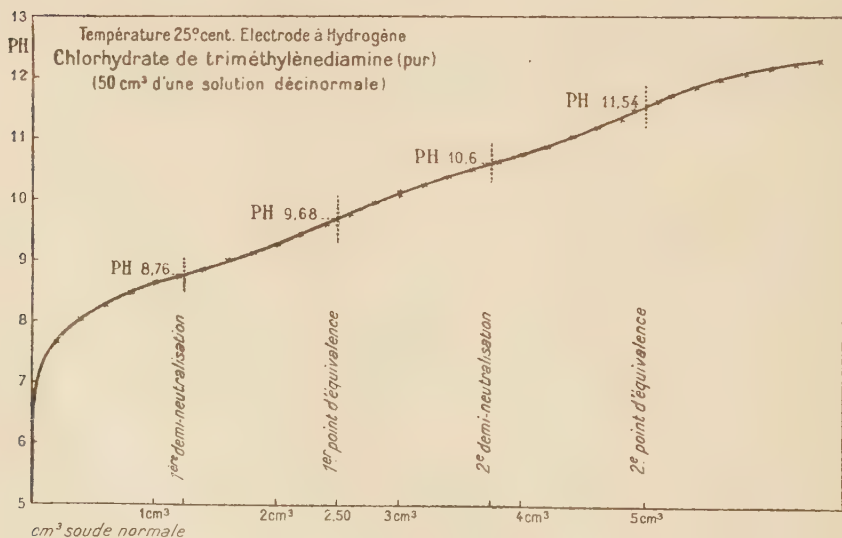


Fig. 5.

Au moyen d'une microburette, nous avons neutralisé 50 cm³ d'une solution décimale de chlorhydrate d'amine par des addi-

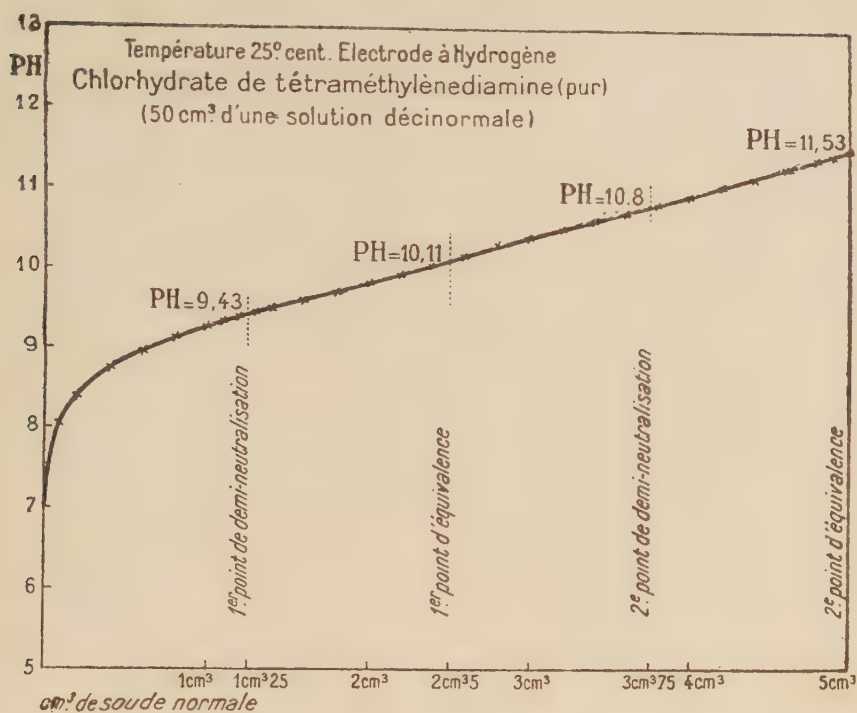


Fig. 6.

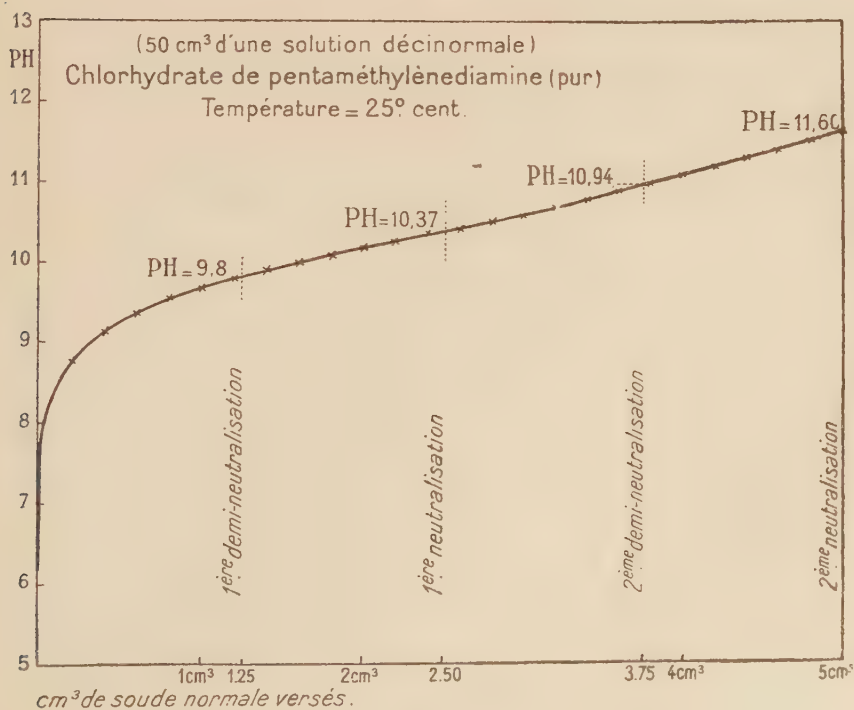


Fig. 7.

tions progressives d'une solution normale de soude, versée par 1/10 ou 2/10 de centimètre cube. Après chaque addition de soude, on mesurait le pH de la solution.

Les mesures ont été faites au moins deux fois pour chaque base. Les courbes des pH, ainsi obtenues, sont données dans les figures 4, 5, 6, et 7.

On voit que l'éthylènediamine présente deux basicités pour lesquelles le rapport $\frac{K_2}{K_1}$ des constantes d'ionisation doit être assez élevé, car la courbe marque une inflexion nette au premier point d'équivalence.

Pour les trois autres diamines, au contraire, il n'y a pas d'inflexion et les deux constantes d'ionisation se rapprochent.

Ces constantes ont été calculées au moyen de l'équation simplifiée d'HENDERSON.

$$pOH = pK_b + \log \frac{(\text{sel})}{(\text{base})} \quad \text{ou} \quad pH = pK_e - pK_b - \log \frac{(\text{sel})}{(\text{base})}$$

Aux points de demi neutralisation de chaque basicité on a :

$$(\text{sel}) = (\text{base}) \quad \text{d'où} \quad pH = pK_e - pK_b.$$

Ou

$$pK_b = 14 - pH. \quad \text{et} \quad \log K_b = pH - 14.$$

Le tableau I condense les résultats trouvés pour les constantes de dissociation des diamines étudiées.

TABLEAU I

	pH obtenus	$\log K_b = pH - 14$	K_b
Ethylènediamine	$pH_1 = 7,24$	$\bar{7},24$	$K_{b1} = 0,017 \times 10^{-5}$
	$pH_2 = 9,96$	$\bar{5},96$	$K_{b2} = 9,2 \times 10^{-5}$
Triméthylènediamine	$pH_1 = 8,76$	$\bar{6},76$	$K_{b1} = 0,58 \times 10^{-5}$
	$pH_2 = 10,6$	$\bar{4},60$	$K_{b2} = 40 \times 10^{-5}$
Tétraméthylènediamine	$pH_1 = 9,43$	$\bar{5},43$	$K_{b1} = 2,7 \times 10^{-5}$
	$pH_2 = 10,8$	$\bar{4},80$	$K_{b2} = 64 \times 10^{-5}$
Pentaméthylènediamine	$pH_1 = 9,8$	$\bar{5},80$	$K_{b1} = 6,4 \times 10^{-5}$
	$pH_2 = 10,94$	$\bar{4},94$	$K_{b2} = 88 \times 10^{-5}$

Le tableau II est un tableau comparatif des valeurs obtenues par BREDIG, par SCHWARZENBACH et par nous-même.

TABLEAU II

Valeurs de $K \times 10^5$, trouvées par les différents auteurs.

	Ethylènediamine		Triméthylène- diamine		Tétraméthylène- diamine		Pentaméthylène- diamine	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
BREDIG		8,5		35		51		73
BREUIL	0,017	9,2	0,58	40	2,7	64	6,4	88
SCHWARZENBACH	0,0090	9,6	0,38	41,7	2,1	23	5,5	100

CHAPITRE IV

DIAGRAMMES OBTENUS AUX RAYONS X

Les préparations des complexes étudiés précédemment ont toujours été faites en faisant varier les proportions des constituants pour éviter de prendre un simple mélange pour une combinaison définie. Or, une combinaison définie donne, avec les rayons X, un spectre, qui lui est particulier.

Nous avons donc cherché à obtenir, avec nos poudres, les spectres que donne la méthode de DEBYE-SCHERRER.

Les précipitations, à part le cas du complexe éthylènediamine-chlorure ferreux, s'étant toujours faites de façon massive, on ne pouvait savoir, *à priori*, ce que donnerait cette méthode.

Alors que nous avons obtenu de bons clichés pour les complexes de l'éthylènediamine avec le chlorure ferreux, le bromure ferreux, le sulfate ferreux et l'oxalate ferreux, les diagrammes obtenus pour les complexes des autres diamines ont donné simplement un halo plus ou moins large, sans qu'on y puisse distinguer les cercles caractéristiques habituels.

C'est que, ou bien nos complexes se sont altérés pendant la durée assez longue de la pose, ou bien que le complexe était amorphe.

Les diagrammes obtenus pour les complexes de l'éthylènediamine avec le chlorure ferreux et avec le bromure ferreux sont identiques, ce qui est tout à fait normal.

Au contraire, les spectrogrammes de ces combinaisons sont nettement différents du spectrogramme donné par le chlorhydrate d'éthylènediamine ; on constate la même différence entre les spectres donnés par le sulfate d'éthylènediamine et par la combinaison $\text{SO}_4\text{Fe en}^3$.

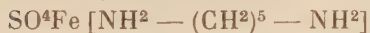
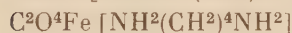
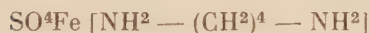
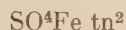
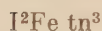
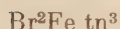
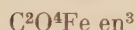
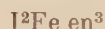
L'étude des poudres, au moyen des rayons X, si elle n'a pu donner d'autres renseignements, apporte au moins une preuve supplémentaire de la formation de combinaisons définies et non de simples mélanges, entre les halogénures ferreux et l'éthylènediamine ; les clichés obtenus peuvent servir à l'identification de ces complexes.

CONCLUSIONS

Les résultats de notre travail peuvent se résumer ainsi :

1° Amélioration de certaines préparations, notamment celles du dinitrile d'éthylène et de la pentaméthylènediamine.

2° Préparation des combinaisons nouvelles suivantes :



avec examen aux rayons X des poudres obtenues, et, en ce qui touche les complexes de l'éthylènediamine, obtention de bons diagrammes de DEBYE-SCHERRER, permettant leur identification.

3° Etude des courbes de neutralisation de l'éthylènediamine, de la tri-, de la tétra et de la pentaméthylènediamine avec calcul des constantes de dissociation correspondant aux deux basicités de chacune de ces bases.

BIBLIOGRAPHIE

1. HOFFMANN. — *Berichte*, **4**, 666.
 2. S. GABRIEL. — *Berichte*, **20**, 2225.
 3. PUTOCHIN. — *Zentral Blatt*, 1928, **1**, 318 et 1930, **1** 2076.
 4. DUNLAP. — *Am. Chem. Journal*, **18**, 333, 1896.
 5. ERLNMEYER. — *Lieb. Ann.*, **197**, 169.
 6. BRUYLANTS. — *Recueil des Travaux Chimiques des Pays bas*, **28**, 246.
 7. FAUCONNIER. — *Bulletin Société Chimique* (2), **50**, 1888, 214.
 8. LADENBURG. — *Berichte*, **18**, 2957 et **19**, 780.
 9. GIRARDET. — *Bulletin Société Chimique* (4), **7**, 1030.
 10. GYR. — *Berichte*, **41**, 4322.
 11. FLORENTIN. — *Bulletin Société Chimique*, t. XIII, 1913, 362.
 12. WEINLAND, K. EFFINGER, Valentine BECK. — *Archiv der Pharmazie*, **265**, 1927, 374.
 13. BREDIG. — *Zeitschrift für Phys. Chem.*, 1894, **13**, 289-326.
 14. SCHWARZENBACH. — *Helvetica Chimica Acta*, **16**, 1933, 526-527.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE PREMIER. — <i>Préparation des matières premières</i>	7
Préparation de l'éthylènediamine	7
Préparation de la triméthylènediamine.....	11
Préparation de la tétraméthylènediamine.....	12
Préparation de la pentaméthylènediamine	14
Préparation du chlorure ferreux.....	17
CHAPITRE II. — <i>Préparation de complexes de sels ferreux avec des polyméthylènediamines</i>	18
Complexes de l'éthylènediamine :	
avec le chlorure ferreux.....	18
analyses	22
avec le bromure et l'iodure ferreux.....	24
avec le sulfate ferreux.....	25
avec l'oxalate ferreux.....	29
Complexes de la triméthylènediamine	30
avec les halogénures ferreux	30
avec le sulfate ferreux.....	31
avec l'oxalate ferreux.....	32
Complexes de la tétraméthylènediamine.....	32
Complexes de la pentaméthylène diamine.....	34
Conclusions.....	34
CHAPITRE III. — <i>Basicités des polyméthylènediamines</i>	36
CHAPITRE IV. — <i>Diagrammes obtenus aux rayons X</i>	42
CONCLUSIONS	43
BIBLIOGRAPHIE.....	45

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES TRAVAUX DE S. KILPI
SUR LES CONSTANTES DE DISSOCIATION

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Octobre 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

ROUSSY.

